

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 306 696
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88112421.8

61 Int. Cl.⁴ C07D 401/06 , C07D 213/40 ,
C07C 157/14 , C07C 127/26 ,
C07D 295/20 , A01N 43/40 ,
A01N 43/50 , A01N 43/54

22 Anmeldetag: 01.08.88

30 Priorität: 04.08.87 CH 2985/87
06.06.88 CH 2141/88

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.89 Patentblatt 89/11

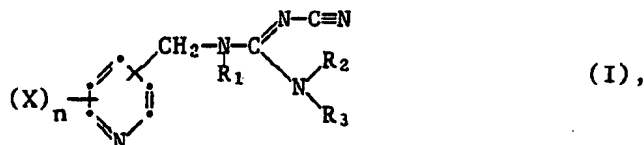
72 Erfinder: Gsell, Laurenz, Dr.
Maiengasse 56
CH-4056 Basel(CH)

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

74 Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al
Bräuhäusstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

54 Substituierte Guanidine.

57 Neue substituierte N-Pyridylmethyl-N'-cyanoguanidine der Formel



worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Picolyl; oder

R₁ und R₂ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$ oder

R₂ und R₃ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$;

X Halogen; und

n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3;

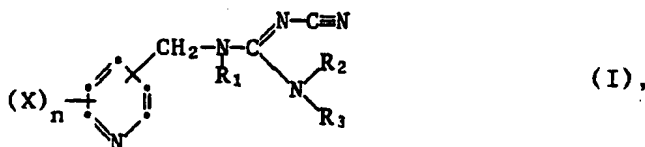
bedeuten, sowie die Salze von Verbindungen der Formel; mit Ausnahme von N-Picolyl-N-methyl-N'-cyanoguanidin und N-Picolyl-N'-methyl-N'-cyanoguanidin. Es werden beschrieben Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, die entsprechenden Ausgangs- und Zwischenprodukte und die Verwendung der neuen Verbindungen in der Schädlingsbekämpfung, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina, speziell von Schadinsekten in Reiskulturen.

EP 0 306 696 A1

Substituierte Guanidine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, substituierte N-Pyridylmethyl-N'-cyano-guanidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in der Schädlingsbekämpfung.

Die Erfindung bezieht sich auf neue Verbindungen der Formel I und deren Tautomere



worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Picolyl; oder

R₁ und R₂ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$ oder

R₂ und R₃ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$;

X Halogen; und

n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3;

bedeuten, sowie die Salze von Verbindungen der Formel I; mit Ausnahme von N-Picolyl-N-methyl-N'-cyanoguanidin und N-Picolyl-N'-methyl-N'-cyanoguanidin.

Von speziellem Interesse sind Verbindungen der Formel I, worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Picolyl; oder

R₂ und R₃ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$;

X Halogen; und

n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

Bevorzugt werden erfindungsgemäss Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₃ Wasserstoff oder

Methyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl; oder

R₁ und R₂ zusammen den Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$; oder

R₂ und R₃ zusammen den Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$;

X Chlor und

n eine Zahl 0, 1 oder 2

bedeuten.

Hervorzuheben sind insbesondere Verbindungen der Formel I, worin n für 0 steht.

Weiterhin bevorzugt werden solche erfindungsgemäss Verbindungen der Formel I, worin

R₁ Wasserstoff oder Methyl;

R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₃ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl; und

n die Zahl 0

bedeuten, sowie solche, worin

R₁ und R₂ zusammen den Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$; und

n eine Zahl 0, 1 oder 2

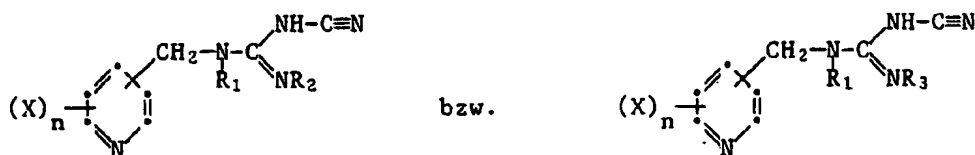
bedeuten.

Wegen ihrer biologischen Wirkung interessant sind vor allem diejenigen erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I, worin der Pyridylrest ein Pyrid-3-yl- oder Pyrid-4-yl-Rest ist.

Unter dem Begriff Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten sind geradkettige oder verzweigte und je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, sowie ihre Isomeren, wie Isopropyl, Cyclopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl, sek.-Butyl.

Unter dem Begriff Halogen im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist Fluor, Chlor und Brom zu verstehen, vorzugsweise Fluor und Chlor.

Die vorliegende Erfindung umfasst bei Verbindungen der Formel I, in denen R₂ oder R₃ Wasserstoff bedeuten, auch deren Tautomere:



Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner die Salze, insbesondere die nicht-toxischen, pflanzenphysiologisch unbedenklichen Salze, der Verbindungen der Formel I. Als derartige Salze mit organischen und anorganischen Säuren kommen z.B. die folgenden in Betracht: Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Hydrogensulfate, Chlorate, Perchlorate, Rhodanide, Nitrate, Phosphate, Hydrogenphosphate, Tetrafluorborate, Formiate, Acetate, Trichloracetate, Trifluoracetate, Phenylsulfonate, Oxalate, Malonate, Succinate, Malate, Tartrate oder Citrate.

Die Verbindungen der Formel I sowie ihre Salze können hergestellt werden, indem man
a) eine Verbindung der Formel 11



mit einer Verbindung der Formel III



und einer Verbindung der Formel IV



umsetzt; oder

b) zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, worin R₂ und R₃ Wasserstoff bedeuten, eine Verbindung der Formel 11 mit Dicyanimid umsetzt;

wobei in den vorstehenden Formeln II bis IV

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Picolyl; oder

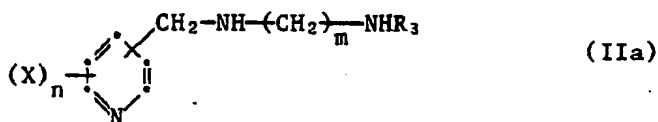
R₂ und R₃ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$;

X Halogen; und

n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3; und

Y₁ und Y₂ abspaltbare Abgangsgruppen bedeuten; oder

c) zur Herstellung einer Verbindung der Formel I worin R₁ und R₂ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$ darstellen, eine Verbindung der Formel IIa



mit einer Verbindung der Formel III umgesetzt, wobei in den Formeln IIa und III
 R_3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,
 X Halogen;

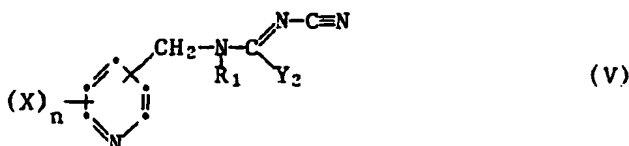
n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3;

5 m eine Zahl 2 oder 3; und

Y_1 und Y_2 eine abspaltbare Abgangsgruppe bedeuten;

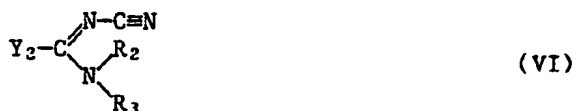
und dass man erwünschtenfalls eine nach a), b) oder c) erhaltene Verbindung der Formel I in an sich bekannter Weise in eines ihrer Salze umwandelt.

Die obigen Verfahrensvarianten a) und b) können auch in der Weise durchgeführt werden, dass man
 10 zunächst eine Verbindung der Formel II mit einer Verbindung der Formel III unter Bildung eines isolierbaren Zwischenproduktes der Formel V



20 umgesetzt und das erhaltene Zwischenprodukt der Formel V anschließend mit einer Verbindung der Formel IV umgesetzt, wobei R_1 , R_2 , R_3 , X, n, Y_1 und Y_2 die oben unter a) und b) angegebenen Bedeutungen haben.

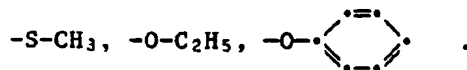
Die Verfahrensvarianten a) und b) können ferner in der Weise durchgeführt werden, dass man zunächst eine Verbindung der Formel III mit einer Verbindung der Formel IV unter Bildung eines Zwischenproduktes der Formel VI



30 umgesetzt und das erhaltene Zwischenprodukt der Formel VI anschließend mit einer Verbindung der Formel II umgesetzt, wobei R_1 , R_2 , R_3 , X, n, Y_1 und Y_2 die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

Die Verbindungen der Formel V und VI sind neu und bilden als solche ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

35 Im Rahmen der vorstehenden Verfahrensvarianten kommen als abspaltbare Abgangsgruppen in Verbindungen der Formeln III und VI z.B. die folgenden in Betracht:



Die zu den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I führenden obigen Verfahrensvarianten werden vorzugsweise in einem Lösungsmittel vorgenommen. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol; Ketone, wie Aceton, Cyclohexanon und Methyläthylketon; Aether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan und Diäthyläther; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol; Alkohole, wie Äthanol und Propanol; Ester aliphatischer Säuren, wie Äthylacetat; aliphatische Amide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Dimethylsulfid, Acetonitril und andere Lösungsmittel, die die Reaktion nicht beeinträchtigen. Diese Lösungsmittel
 50 können auch als Gemische verwendet werden. Die Reaktionstemperatur kann in einem weiten Bereich von -10 bis $+150^\circ\text{C}$ liegen. Bevorzugt wird ein Temperaturbereich von etwa 20° bis 80°C .

Die oben beschriebenen Arbeitsweisen zur Herstellung der Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt und werden im Prinzip in den EP-Patentanmeldungen Nr. 2930 und 161.841, der US-Patentschrift Nr. 2.455.807 und der DE-OS Nr. 340.980 aufgezeigt.

55 Die Ausgangsverbindungen der Formeln II, IIa, III und IV sind bekannt oder können, falls sie neu sind, analog bekannten Methoden erhalten werden. So sind die N-Cyanothioiminocarbonate der Formel II sowie ihre Herstellung aus Chem. Ber. 100, 2604-15 (1967); J. Hetero. Chem. 19, 1205-8 (1982), Arch. Pharm. 318, 888 (1985) und der JP-Patentanmeldung SHO 61-76044 bekannt. Die Picolylamin-Verbindungen der

Formeln II und IIa sind bekannt oder analog bekannten Verfahren zugänglich [vgl. Tetrahedron Letters 28, 5863 (1985)]. Die N-Pyridylmethyl-N'-cyano-, iso- und isothiohamstoff-Verbindungen vom Typ der Formel V mit $R_1 = H$ oder $R_2 = H$ und deren Herstellung sind teilweise bekannt [vgl. JP-Patentanmeldung SHO 61-76044; Arch. Pharm. 318, 888 (1985)]; die Verbindungen der Formel V, worin R_1 oder R_2 und/oder R_3 für C₁-C₄-Alkyl stehen, können in entsprechender Weise erhalten werden, z.B. durch Umsetzung eines Amins der Formel II mit einem N-Cyano-iminocarbonat der Formel III.

Bestimmte N-Picolyl-N-methyl-N'-cyano-guanidine, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung als Zwischenprodukte für die Synthese von Pharmazeutika sind bereits in der Us-Patentschrift Nr. 3.147.271 beschrieben worden. Die Herstellung von pharmazeutisch wirksamen N-Picolyl-N'-methyl-N'-cyano-guanidinen wird auch in C.A. Vol. 90 (1979) 90:87289 f erwähnt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemässen neuartigen Guanidin-Verbindungen der Formel I bei guter Pflanzenverträglichkeit und geringer Warmblüttoxizität ausgezeichnete Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel aufweisen. Sie eignen sich vor allem zur Bekämpfung von Pflanzen und Tieren befallenden Schädlingen.

Insbesondere eignen sich die Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung von Insekten der Ordnungen Lepidoptera, Coleoptera, Homoptera, Heteroptera, Diptera, Thysanoptera, Orthoptera, Anoplura, Siphonaptera, Mallophaga, Thysanura, Isoptera, Psocoptera und Hymenoptera sowie von Vertretern der Ordnung Akarina.

Die gute pestizide Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen entspricht einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50-60 % der erwähnten Schädlinge.

Mit Hilfe der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können vor allem pflanzenschädigende Insekten, speziell pflanzenschädigende Insekten in Zier- und Nutzpflanzen, insbesondere in Baumwollkulturen, Gemüsekulturen, Reiskulturen und Obstkulturen bekämpft werden. In diesem Zusammenhang ist hervorzuheben, dass die genannten Verbindungen sich sowohl durch eine stark ausgeprägte systemische, vor allem aber durch Kontakt-Wirkung gegen saugende Insekten, insbesondere gegen Insekten der Familie Aphididae (wie z.B. Aphis fabae, Aphis craccivora und Myzus persicae), welche sich mit herkömmlichen Mitteln nur schwierig bekämpfen lassen, auszeichnen.

Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich weiterhin durch eine gute Wirkung gegen larvale Insektenstadien und Nymphen, speziell von fressenden Schadinsekten, aus. Insbesondere können die Verbindungen der Formel I mit ausgezeichnetem Erfolg gegen pflanzenschädigende Zikaden, speziell in Reis-Kulturen, eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang wird auf die geringe Fisch-Toxizität der erfindungsgemässen Verbindungen hingewiesen.

Die Verbindungen eignen sich ferner zur Bekämpfung von Ektoparasiten, z.B. Lucilia sericata, sowie von Zecken an Haus- und Nutztieren, z.B. durch Tier-, Stall- und Weidebehandlung.

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen bzw. der sie enthaltenden Mittel lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden und/oder Akariziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen z.B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Die Verbindungen der Formel I werden in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren, wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen, werden ebenso wie die Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierung, d.h. die den Wirkstoff, bzw. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit anderen Insektiziden oder Akariziden, und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen, werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester, wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Äther und Ester, wie Äthanol, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone, wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzöle, wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl, oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I oder der Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netz Eigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀-C₂₂), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talöl gewonnen werden können. Ferner sind als Tenside auch die Fettsäure-methyl-aurin-salze sowie modifizierte und nicht modifizierte Phospholipide zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes. Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-[4]-Aethylenoxid-Adduktes, in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenglykolläther-Addukte an Polypropylenglykol, Aethyldiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenglykolläther-Addukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt. Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan, wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quaternäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Diese Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di-(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

- 50 "MC cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979;
Dr. Helmut Stache "Tensid Taschenbuch", Carl Hanser Verlag München/Wien 1981.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten - auf das Gewicht bezogen - in der Regel 0,1 bis 99 %, insbesondere 0,1 bis 95 %, eines Wirkstoffes der Formel I oder Kombinationen davon mit andern Insektiziden oder Akariziden, 1 bis 99,9 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 %, insbesondere 0,1 bis 20 %, eines Tensides. Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Zubereitungen, die wesentlich geringere

Wirkstoffkonzentrationen aufweis n, z.B. 0,1 bis 1000 ppm.

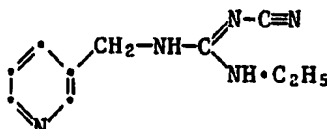
Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

5

Beispiel 1: Herstellung von N-Pyrid-3-ylmethyl-N'-äthyl-N''-cyanoguanidin

Es werden 6,2 g N-Pyrid-3-ylmethyl-N'-cyano-S-methylisothioharnstoff zusammen mit 30 ml Äthylamin (70%-ig in Wasser) während einer Stunde bei 60 °C verrührt und anschließend für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt. Das beim Abkühlen des Ansatzes auskristallisierende Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen und entspricht der Titelverbindung der Formel

15

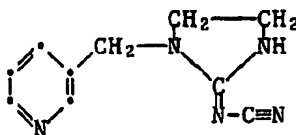


mit einem Smp. von 177-179 °C (Verbindung Nr. 1).

Beispiel 2: Herstellung von 1-(Pyrid-3-ylmethyl)-2-cyanoimino-imidazolin

Es werden 7,56 g N-Pyrid-3-ylmethyl-äthylendiamin, 7,31 g Dimethyl-N-cyano-thioiminocarbonat und 20 mg Dimethylaminopyridin in 50 ml Acetonitril während 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das Produkt kristallisiert nach dem Abkühlen des Ansatzes aus. Die gebildeten Kristalle werden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Man erhält so die Titelverbindung der Formel

30



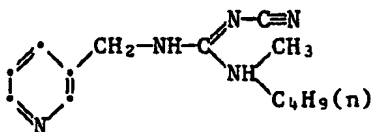
35

mit einem Smp. von 126,5-128,5 °C (Verbindung Nr. 2).

Beispiel 3: Herstellung von N-Pyrid-3-ylmethyl-N'-methyl-N'-n-butyl-N''-cyanoguanidin

Es werden 7,31 g Dimethyl-N-cyanothioiminocarbonat, 4,79 g n-Butylmethylamin (in 20 ml Acetonitril) und 20 mg Dimethylaminopyridin zusammen während einer Stunde bei 70 °C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der N,S-Dimethyl-N-n-butyl-N'-cyanoisothioharnstoff in Form eines Öls erhalten. Dieses Öl wird zusammen mit 6,41 g 3-Picolylin und 5,5 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (in 30 ml Toluol) während 30 Stunden am Rückfluss gehalten. Die Lösungsmittel werden dann entfernt, der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung nacheinander mit H₂O, 2n NaOH-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung je zweimal gewaschen. Die Dichlormethan-Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingedunstet. Das als Rückstand zurückbleibende Rohprodukt wird an Kieselgel mittels Dichlormethan/Methanol (0-10 %) chromatographiert und aus Aceton/Äther umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man die Titelverbindung der Formel

55



EP 0 306 696 A1

mit einem Smp. von 65-69 °C (Verbindung Nr. 3).

Wie vorstehend angegeben werden die folgenden Verbindungen der Formel I hergestellt:

5

10

15

20

25

30




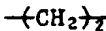
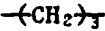


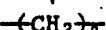
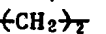
35

40

45

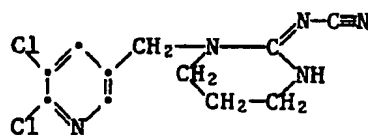
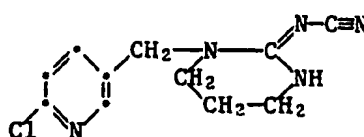
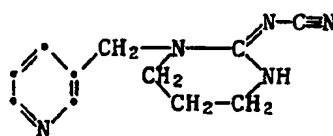
50

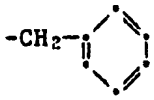



55

	Verbin- dung Nr.	Stellung Pyridyl	R ₁	R ₂	R ₃	n	X	physikal. Daten
5	4	3-	H	H	H	0	-	F = 72-73°C
	5	3-	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	H	0	-	n _D ²² = 1,5595
	6	3-	H	-C ₄ H ₉ (n)	H	0	-	F = 87-90°C
10	7	3-	H	-CH ₂ - 	H	0	-	F = 178-180°C
15	8	3-	H	-CH ₂ - 		0	-	F = 151-153°C
	9	4-		-CH ₂ - 	H	0	-	F = 187-189°C
	10	2-		-CH ₂ - 	H	0	-	F = 167-168,5°C
	11	4-	H	-CH ₂ CH ₃	H	0	-	F = 150-152°C
20	12	4-	H	-C ₄ H ₉ (n)	H	0	-	F = 126-129°C
	13	4-	H	-CH ₂ - 		0	-	F = 160-163°
25	14	4-	H	-CH ₂ - 	H	0	-	F = 153-156°C
	15	3-	-CH ₃	-C ₃ H ₇ (i)	H	0	-	dickflüssiges Oel
30	16	3-	H	-CH ₃	-CH ₃	0	-	F = 70,5-75,5°C
	17	3-	H	-C ₃ H ₇ (i)	H	0	-	F = 164-165,5°C
	18	3-	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	0	-	dickflüssiges Oel
36	19	3-	H	-C ₄ H ₉ (i)	H	0	-	F = 125,5-127°C
40	20	3-	H	-CH ₂ - 	-CH ₃	0	-	F = 123-126°C
	21	3-	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (i)	H	0	-	dickflüssiges Oel
45	22	5-		-CH ₂ - 	H	2	2-Cl 3-Cl	F = 193-197°C
	23	5-		-CH ₂ - 	H	1	2-Cl	F = 161-163,5°C
50	24	4-	H	-CH ₃	-CH ₃	0	-	F = 121-122,5°C
	25	4-	H	H	-C ₃ H ₇ (i)	0	-	F = 159-161°C
	26	4-	H	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	0	-	F=130,5-137,5°C
55	27	3-	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	0	-	n _D ²⁵ = 1,5772

Verbindung Nr.	Stellung Pyridyl	R ₁	R ₂	R ₃	n	X	physikal. Daten
28A	4-	-C ₃ H ₇ (n)	H	-CH ₃	0	-	Harz (Tautomer A)
28B	4-	-C ₃ H ₇ (n)	H	-CH ₃	0	-	Harz (Tautomer B)
29	3-	-C ₄ H ₉ (n)	H	-CH ₃	0	-	Harz
30A	4-	-C ₃ H ₇ (n)	H	-C ₃ H ₇ (n)	0	-	Harz (Tautomer A)
30B	4-	-C ₃ H ₇ (n)	H	-C ₃ H ₇ (n)	0	-	Harz (Tautomer B)
31	2-	H	H	-C ₃ H ₇ (l)	0	-	F = 125,5-127 °C
32	2-	H	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)	0	-	n _D ²⁴ = 1,559

Analog den vorstehend angegebenen Arbeitsweisen sind auch die folgenden Verbindungen der Formel I herstellbar:



Stellung Pyridyl ^{*)}	R ₁	R ₂	R ₃
3-	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (1)	H
4-	H	-C ₃ H ₇ (1)	H
3-	H	-C ₄ H ₉ (s)	H
4-	H	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
3-	H	-CH ₃	-C ₂ H ₅
3-	H	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)
3-	-CH ₃		H
3-		-CH ₃	H
2-	H	H	H
4-	H	H	H
3-		-C ₃ H ₇ (1)	H
3-	-CH ₃		H

*) n=0

Beispiel 4:

Formulierungen für Wirkstoffe der Formel I gemäss Beispiel 1-3, resp. Kombinationen dieser Wirkstoffe mit andern Insektiziden oder Akariziden (% = Gewichtsprozent):

1. Spritzpulver

	a)	b)	c)
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	25 %	50 %	75 %
Na-Ligninsulfonat	5 %	5 %	-
Na-Laurylsulfat	3 %	-	5 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	10 %
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol AeO)	-	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	-

Der Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen vermisch und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen.

Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination 10 %
 Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO) 3%
 Ca-Dodecylbenzolsulfonat 3 %
 Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO) 4%
 Cyclohexanon 30%
 Xylolgemisch 50%

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

3. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	5 %	8 %
Talkum	95 %	-
Kaolin	-	92 %

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermisch und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

4. Extruder-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination 10 %
 Na-Ligninsulfonat 2%
 Carboxymethylcellulose 1 %
 Kaolin 87 %

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermisch, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert, granuliert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

5. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff oder Wirkstoffkombination 3 %
 Polyäthylenglykol (MG 200) 3 %
 Kaolin 94 %

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

6. Suspensions-Konzentrat

	Wirkstoff oder Wirkstoffkombination	40 %
	Aethylenglykol	10 %
5	Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6 %
	Na-Ligninsulfonat	10 %
	Carboxymethylcellulose	1 %
	37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2 %
	Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8 %
10	Wasser	32 %

Der fein gemahlene Wirkstoff oder die Wirkstoffkombination wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Beispiel 5: Wirkung gegen *Lucilia sericata*

Zu 9 ml eines Zuchtmediums wird bei 50 °C ein ml einer 0,1 % Aktivsubstanz enthaltenden wässrigen Zubereitung hinzugefügt. Nun werden ca. 30 frisch geschlüpfte *Lucilia sericata*-Larven zum Zuchtmedium gegeben. Nach 48 und 96 Stunden wird die insektizide Wirkung durch Ermittlung der Abtötungsrate festgestellt.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen in diesem Test gute Wirkung (Mortalität) gegen *Lucilia sericata*.

Beispiel 6: Wirkung gegen *Aedes aegypti*

Auf die Oberfläche von 150 ml Wasser, das sich in einem Behälter befindet, wird so viel einer 0,1%igen acetonischen Lösung des Wirkstoffs pipettiert, dass eine Konzentration von 400 ppm erhalten wird. Nach Verdunsten des Acetons wird der Behälter mit 30 bis 40 2-tägigen *Aedes*-Larven besetzt. Nach 2 und 7 Tagen wird die % Mortalität (Anzahl der schwimmunfähigen Larven) geprüft.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirkung (Mortalität) im obigen Test.

Beispiel 7: Insektizide Kontaktwirkung: *Aphis craccivora*

In Töpfen gezogene Pflanzen (*Vicia faba*) werden vor Versuchsbeginn mit je ca. 200 Individuen der Spezies *Aphis craccivora* besiedelt. Die so behandelten Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer wässrigen Zubereitung enthaltend 400 ppm der zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfnässe besprüht. Man verwendet pro Test-Verbindung zwei Pflanzen, und eine Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt nach weiteren 24 Stunden.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirksamkeit (Mortalität) in diesem Test.

Beispiel 8: Insektizide systemische Wirkung: *Aphis craccivora*

Bewurzelte Bohnenpflanzen werden in Töpfe, welche 600 ccm Erde enthalten, verpflanzt. Anschliessend giesst man 50 ml einer Zubereitung der zu prüfenden Verbindungen (erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver) jeweils in einer Konzentration von 400 ppm direkt auf die Erde in den Töpfen.

Nach 24 Stunden werden auf die oberirdischen Pflanzenteile Läuse der Spezies *Aphis craccivora* gesetzt und die Pflanzen mit einem Plastikzylinder überstülpt, um die Läuse vor einer eventuellen Kontakt- oder Gaswirkung der Testsubstanz zu schützen.

Die Auswertung der erzielten Abtötung erfolgt 48 und 72 Stunden nach Versuchsbeginn. Pro Testsubstanz werden zwei Pflanzen, je eine in einem separaten Topf, verwendet. Der Versuch wird bei 25 °C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 9: Insektizide Kontaktwirkung: Myzus persicae

Etwa 4 cm hohe, in Wasser ang zogene Erbsenkeimlinge werden vor Versuchsbeginn je mit ca. 200 Individuen der Spezies *Myzus persicae* b siedelt. Die so behand It n Pflanzen werden 24 Stunden später mit einer wässrigen Suspension enthaltend 400 ppm der zu prüfenden Verbindung bis zur Tropfnässe besprüht. Man verwendet pro Ansatz zwei Pflanzen. Eine Auswertung der erzielten Abtötungsrate erfolgt 48 Stunden nach Applikation. Der Versuch wird bei 20-22 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

10

Beispiel 10: Insektizide systemische Wirkung: Myzus persicae

Bewurzelte Kohlpflanzen im 4- bis 5-Blatt-Stadium werden in Töpfe, welche 60 ccm Erde enthalten, verpflanzt. Anschliessend werden 50 ml einer wässrigen Formulierung der zu prüfenden Verbindung 1 (erhalten aus einem 25%igen Spritzpulver) jeweils in einer Konzentration von 400 ppm direkt auf die Erde aufgegossen.

Nach 24 Stunden werden auf die oberirdischen Pflanzenteile der behandelten Pflanzen Blattläuse der Spezies *Myzus persicae* gesetzt und die Pflanzen mit Plastikzylindern überdeckt, um die Blattläuse vor einer eventuellen Kontakt- oder Gaswirkung der Testsubstanz zu schützen.

Die Auswertung der erzielten %-Abtötung erfolgt 48 Stunden nach Versuchsbeginn. Pro Testsubstanz werden zwei Pflanzen, je eine in separaten Töpfen, verwendet. Der Versuch wird bei ca. 25 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

25

Beispiel 11: Insektizide Blattpenetrations-Wirkung: Aphis craccivora

In etwa 8 cm hohe Kunststoffbecher (Durchmesser etwa 6 cm) wird ein passender kleiner Zweig von *Vicia faba* gelegt, der mit Blattläusen der Spezies *Aphis craccivora* stark infiziert ist. Der Becher wird mit einem Kunststoffdeckel, der in der Mitte eine ausgestanzte Öffnung von 2 cm Durchmesser aufweist, bedeckt. Auf die in dem Deckel befindliche Öffnung wird ein Blatt einer *Vicia faba*-Pflanze gelegt, ohne dieses Blatt von der eingetopften Pflanze abzutrennen. Das Blatt wird dann mit einem zweiten Lochdeckel auf dem Becher über der Öffnung des ersten Deckels fixiert. Von der Unterseite her, d.h. durch die Öffnung des ersten Deckels hindurch, infizieren nun die in dem Becher befindlichen Blattläuse das obenliegende Blatt der Futterpflanze. Auf der Oberseite wird auf das Blatt eine wässrige Zubereitung des zu prüfenden Wirkstoffs in einer Konzentration von 400 ppm mittels eines Pinsels gleichmässig aufgetragen. Es wird geprüft, ob die einseitig auf die Oberseite des Blattes der Futterpflanze aufgetragene Testsubstanz in genügender Menge durch das Blatt hindurch auf dessen Unterseite diffundiert, um dort saugende Blattläuse abzutöten.

Der Versuch wird bei etwa 20 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Auswertung auf %-Mortalität erfolgt 48 Stunden nach Wirkstoffapplikation.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirkung in obigem Test.

Beispiel 12: Insektizide Wirkung (systemisch-Wasser): Aphis craccivora

Erbsenkeimlinge, die 24 Stunden vor Beginn des Versuches mit den Blattläusen infestiert worden waren, werden in 20 ml einer wässrigen Brühe gestellt, die 400 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes enthält. Die wässrige Brühe wird aus einem Emulsionskonzentrat oder einer benetzbaren Pulverzubereitung des betreffenden Wirkstoffes hergestellt und befindet sich in einem Gefäss, dass mit einem Löcher aufweisenden Plastikdeckel abgeschlossen ist. Die Wurzel der infestierten Erbsenpflanze wird jeweils durch ein Loch in dem Plastikdeckel in die Brühe geschoben. Das Loch wird dann mit Watte abgedichtet, um die Pflanze zu fixieren und einen eventuellen Einfluss der Gasphase aus der Brühe auszuschalten.

Der Versuch wird bei 20 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Nach zwei Tagen wird auf die Anzahl der nicht mehr saugfähigen Testtiere im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Damit

wird festgestellt, ob der über die Wurzel aufgenommene Wirkstoff, die Blattläuse an den oberen Pflanzenteilen abtötet.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen im obigen Versuch eine gute systemische Wirkung gegen Insekten der Spezies *Aphis craccivora*.

5

Beispiel 13: Frassgift- und Kontakt-Wirkung auf *Laodelphax striatellus* und *Nilaparvata lugens* (Nymphen):

Der Test wird an wachsenden Pflanzen durchgeführt. Dazu werden jeweils 4 Reispflanzen (Dicke des Stengels 8 mm) mit einer Höhe von ca. 20 cm in Töpfe (Durchmesser von 8 cm) eingepflanzt.

Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit 100 ml einer acetonischen Lösung enthaltend 400 ppm des jeweiligen Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages erfolgt die Besiedlung jeder Pflanze mit je 20 Nymphen der Testtiere im dritten Stadium. Um die Zikaden am Entweichen zu hindern, wird über die besiedelten Pflanzen jeweils ein beidseitig offener Glaszylinder gestülpt und dieser mit einem Gaze-Deckel abgedeckt. Die Nymphen werden bis zum Erreichen des folgenden Entwicklungsstadiums über 10 Tage an der behandelten Pflanze gehalten. Die Auswertung auf %-Mortalität erfolgt 1, 4 und 8 Tage nach der Behandlung.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirkung in diesem Test gegen *Nilaparvata lugens*.

20

Beispiel 14: Systemische Wirkung auf *Nilaparvata lugens*

Etwa 10 Tage alte Reispflanzen (ca. 10 cm hoch) werden in einen Plastik-Becher eingestellt, der 20 ml einer wässrigen Emulsions-Zubereitung des zu prüfenden Wirkstoffes in einer Konzentration von 400 ppm enthält und mit einem Löcher aufweisenden Plastikdeckel abgeschlossen ist. Die Wurzel der Reispflanze wird durch ein Loch in dem Plastikdeckel in die wässrige Test-Zubereitung geschoben. Das Loch wurde dann mit Watte abgedichtet, um die Pflanze zu fixieren und den Einfluss der Gasphase aus der Test-Zubereitung auszuschalten. Dann wird die Reispflanze mit 20 Nymphen von *Nilaparvata lugens* im N 2 bis N 3 Stadium besiedelt und mit einem Plastikzylinder abgedeckt. Der Versuch wird bei 20 °C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit mit einer Beleuchtungsperiode von 16 Stunden durchgeführt. Nach fünf Tagen wird auf die Anzahl der abgetöteten Testtiere, im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen, bonitiert. Damit wird festgestellt, ob der über die Wurzel aufgenommene Wirkstoff, die Testtiere an den oberen Pflanzenteilen abtötet.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen im obigem Test gute Wirkung (Mortalität) gegen *Nilaparvata lugens*.

35

Beispiel 15: Insektizide Frassgift- und Kontakt-Wirkung

40

Ca. 25 cm hohe eingetopfte Baumwollpflanzen werden mit wässrigen Wirkstoffemulsionen besprüht, die den Wirkstoff in einer Konzentration von 800 ppm enthalten.

Nach dem Antrocknen des Sprühbelages werden die Baumwollpflanzen mit *Spodoptera littoralis*- bzw. *Heliothis virescens*-Larven im ersten larvalen Stadium besiedelt. Der Versuch wird bei 24 °C und etwa 60 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Nach 120 Stunden wird die %-Mortalität der Test-Insekten gegenüber unbehandelten Kontrollen bestimmt.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen gute Wirkung (Mortalität) in diesem Test.

Beispiel 16: Wirkung gegen *Nephotettix cincticeps* (Nymphen)

50

Der Test wird an wachsenden Pflanzen durchgeführt. Dazu werden ca. 20 Tage alte Reispflanzen mit einer Höhe von etwa 15 cm in Töpfe (Durchmesser 5,5 cm) eingepflanzt.

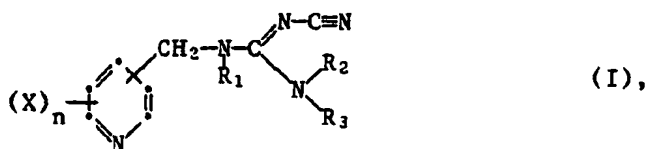
Die Pflanzen werden auf einem Drehteller mit jeweils 100 ml einer acetonischen Lösung enthaltend 400 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages erfolgt die Besiedlung jeder Pflanze mit je 20 Nymphen der Testtiere im zweiten oder dritten Stadium. Um die Zikaden am Entweichen zu hindern, wird über die besiedelten Pflanzen jeweils ein Plexiglaszylinder gestülpt und dieser

mit einem Gaze-Deckel abgedeckt. Die Nymphen werden für 5 Tage an der behandelten Pflanze, die mindestens 1 mal nachgegossen werden muss, gehalten. Der Versuch wird bei einer Temperatur von ca. 23 °C, bei 55 % relativer Luftfeuchtigkeit und mit einer Belichtungsperiode von 16 Stunden durchgeführt.

Verbindungen der Formel I gemäss Beispiel 1-3 zeigen in diesem Test gute Wirkung.

Ansprüche

1. Verbindung der Formel I und deren Tautomere



worin

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Picolyl; oder

R₁ und R₂ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_2\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_3\text{---}$ oder

R₂ und R₃ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_4\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_5\text{---}$;

X Halogen; und

n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3

bedeuten, sowie die Salze von Verbindungen der Formel; mit Ausnahme von N-Picolyl-N-methyl-N'-cyanoguanidin und N-Picolyl-N'-methyl-N''-cyanoguanidin.

2. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R₁ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Benzyl oder Picolyl; oder

R₂ und R₃ zusammen einen Rest $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_4\text{---}$ oder $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_5\text{---}$;

X Halogen; und

n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3

bedeuten.

3. Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R₁ und R₃ Wasserstoff oder Methyl;

R₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl; oder

R₁ und R₂ zusammen den Rest $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_3\text{---}$; oder

R₂ und R₃ zusammen den Rest $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_5\text{---}$;

X Chlor und

n eine Zahl 0, 1 oder 2

bedeuten.

4. Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass n die Zahl 0 bedeutet.

5. Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R₁ Wasserstoff oder Methyl;

R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R₃ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl; und

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3

bedeuten.

6. Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass

R₁ und R₂ zusammen den Rest $\text{---}(\text{CH}_2\text{---})_2\text{---}$ und

n eine Zahl 0, 1 oder 2

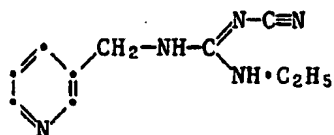
bedeuten.

7. Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der

Pyridylrest ein Pyrid-3-yl- oder Pyrid-4-yl-Rest ist.

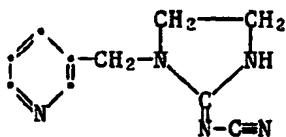
8. Verbindung gemäss Anspruch 7 der Formel

5



9. Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel

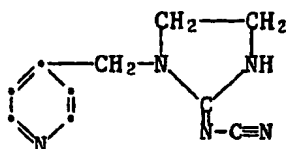
10



15

10. Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel

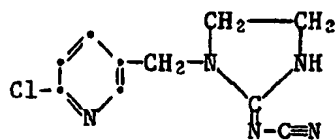
20



25

11. Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel

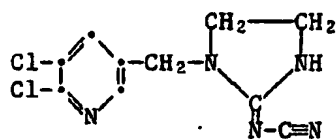
30



35

12. Verbindung gemäss Anspruch 6 der Formel

40

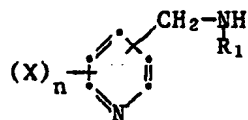


45

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 und deren Salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der Formel II

50



(II)

55

mit einer Verbindung der Formel III



5 und einer Verbindung der Formel IV



umsetzt; oder

b) zur Herstellung einer Verbindung der Formel I, worin R_2 und R_3 Wasserstoff bedeuten, eine Verbindung der Formel II mit Dicyanimid umsetzt;

15 wobei in den vorstehenden Formeln II bis IV

R_1 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

R_2 Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl oder Picolyl; oder

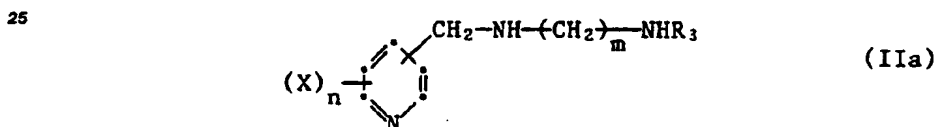
R_2 und R_3 zusammen einen $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$;

X Halogen; und

20 n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3; und

Y_1 und Y_2 abspaltbare Abgangsgruppen bedeuten; oder

c) zur Herstellung einer Verbindung der Formel I worin R_1 und R_2 zusammen einen Rest $-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-$ darstellen, eine Verbindung der Formel IIa



mit einer Verbindung der Formel III umsetzt, wobei in den Formeln IIa und III

R_3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;

X Halogen;

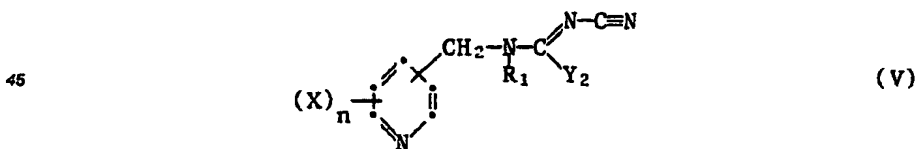
35 n eine Zahl 0, 1, 2 oder 3;

m eine Zahl 2 oder 3; und

Y_1 und Y_2 abspaltbare Abgangsgruppen bedeuten;

und das man erwünschtenfalls eine nach a), b) oder c) erhaltene Verbindung der Formel I in an sich bekannter Weise in eines ihrer Salze überführt.

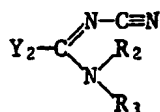
40 14. Verfahren gemäss Anspruch 13 a) oder b), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II mit einer Verbindung der Formel III unter Bildung eines Zwischenproduktes der Formel V



50 umsetzt und das erhaltene Zwischenprodukt der Formel V anschliessend mit einer Verbindung der Formel IV umsetzt, wobei R_1 , R_2 , R_3 , X, n, Y_1 und Y_2 die unter Anspruch 13 angegebenen Bedeutungen haben.

15. Verbindung der Formel V gemäss Anspruch 14

16. Verfahren gemäss Anspruch 13a) oder 13b), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel III mit einer Verbindung der Formel IV unter Bildung eines Zwischenproduktes der Formel VI



(VI)

umsetzt und das erhaltene Zwischenprodukt der Formel VI anschliessend mit einer Verbindung der Formel II umsetzt, wobei R_1 , R_2 , R_3 , X , n , Y_1 und Y_2 die unter Anspruch 13 angegebenen Bedeutungen haben.

17. Verbindung der Formel VI gemäss Anspruch 16.

18. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina.

19. Verwendung gemäss Anspruch 18 zur Bekämpfung von fressenden Schadinsekten in Reiskulturen.

20. Mittel zur Bekämpfung von Schadinsekten und Schädlingen der Ordnung Akarina enthaltend als aktive Komponente mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12.

21. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Akarina, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schädlinge, bzw. deren verschiedene Entwicklungsstadien oder deren Aufenthaltsort, mit einer pestizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 oder mit einem Mittel gemäss Anspruch 20 enthaltend neben Zusatz- und Trägerstoffen eine pestizid wirksame Menge dieser Verbindung, in Kontakt bringt oder behandelt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 2421

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL3)
X	WO-A-8 300 627 (RORER INTERNATIONAL OVERSEAS INC.) * Beispiele II, VII *	1-5, 7, 13, 16, 17	C 07 D 401/06 C 07 D 213/40 C 07 C 157/14 C 07 C 127/26 C 07 D 295/20 A 01 N 43/40 A 01 N 43/50 A 01 N 43/54
X	JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY Band 21, Nr. 8, 1978, Seiten 773-781; C.K. NIELSEN et al.: "Synthesis and hypotensive activity of N-alkyl-N"-cyano-N'-pyridylguanidines" * Tabelle V; Verbindungen 103, 104 *	1-5, 7	
X	US-A-3 074 955 (S.L. SHAPIRO et al.) * Tabelle I, Verbindung 2; Tabelle 2, Verbindungen 1, 1A, 2 *	1-5, 7	
A	* Tabelle I, Verbindungen 4, 5 *	1	
X	JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY Band 23, Nr. 2, März-April 1986, Seiten 401-408; J. REITER et al.: "On triazoles. V(1,2). Synthesis of 1- and 2-R1-3-R2, R3-amino-5-amino-1,2,4-triazoles" * Tabelle I, Verbindungen 3a-b/4, 3a-b/6, 3b/13, 3a-b/17-20, 3a-b/31-33, 3/39 in Zusammenhang mit Schema 1 und Seite 407 Methoden A, B, C *	15-17	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL3)
			C 07 D 401/00 C 07 D 213/00 C 07 C 157/00 C 07 C 127/00 C 07 D 295/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 12-12-1988	Prüfer VAN AMSTERDAM L.J.P.
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPD FORM 1503 (11.82) (P0401)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 2

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 2421

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
X	CHEMICAL ABSTRACTS Band 85, Nr. 21, 22. November 1976, Columbus, Ohio, US, Seite 489, Spalte 2, Abstract Nr. 159372z; T. SUYAMA et al.: "Synthetic study of cyanoaminocarbonic acid derivatives. V. Preparation of di- and tricyanoguanidines"; & YUKI GOSEI KAGAKU KYOKAI SHI 1976, Band 34, Nr. 6, Seiten 427-430; in Zusammenhang mit CHEMICAL SUBSTANCE INDEX, C-M, Band 85, Juli-Dezember 1976, Seite 1267CS, Spalte 2, Zeilen 44,45,48-51; Spalte 2, Zeilen 17-22 ---	17	
X	JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE Band 318, Heft 3, 1976, Seiten 479-482; G. REMBARZ et al.: "Darstellung von substituierten 1.2.4-Oxadiazolen aus N-Cyanverbindungen" * Tabelle 1, Verbindung 1c in Zusammenhang mit Seite 140: Beschreibung der Versuche * ---	17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)
X	EP-A-0 126 558 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) * Seite 20, Zeilen 4-10 * ---	17	
X	US-A-2 697 727 (D.W. KAISER et al.) * insgesamt * --- -/-	17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 12-12-1988	Prüfer VAN AMSTERDAM L.J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 3

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 2421

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
X	ARCHIVE DER PHARMAZIE Band 310, Nr. 10, 1977, Seiten 820-827; R. NEIDLEIN et al.: "Zum Reaktionsverhalten von Isonitrildichloriden, Iminothiokohlensäureesterchloriden und Bis-methylmercaptomethylencyanamid gegenüber Enaminen sowie Oximen" * Seite 823, Formel 13b * ---	17	
X	ARCHIVE DER PHARMAZIE Band 320, Nr. 7, 1987, Seiten 608-616; J. BONJEAN et al.: "Isolamtidin und Analoge" * Seite 609, Formel 6b * ---	17	
X	JOURNAL FUER PRAKTISCHE CHEMIE Band 323, Nr. 4, 1981, Seiten 694-699; D. MARTIN et al.: "Einfache Synthesen für Amino-aroxy-1,3,5-triazine" * Seite 698, Tabelle 2 * ---	17	
X	ARZNEIMITTELFORSCHUNG Band 29 (I), Nr. 4, November 1979, Seiten 595-598; W. SCHUNACK et al.: "Synthese und H2-antihistaminische Wirkung ringmethylierter Metiamid-Analoga" * Seite 596, Schema, Verbindung 4b * ---	17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)
X	YUKI GOSEI KAGAKU KYOKAI SHI Band 29, Nr. 1, 1971, Seiten 65-73; T. SUYAMA et al.: "Synthetic study of cyanamide-dithiocarbonic acid ester and related compounds (Part 1)" * Seite 70, Verbindungen 15,16 * --- -/-	17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschließdatum der Recherche 12-12-1988	Prüfer VAN AMSTERDAM L.J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
X	CHEMISCHE BERICHTE Band 101, 1968, Seiten 3185-3200; D. MARTIN et al.: "Cyansäureester, XVI. Spaltung der Si-N-Bindung durch Cyansäureester, Synthese von N-Trimethylsilyl- und N-Cyan-isoharnstoffen" * Tabellen 7-9 *	17	
X,D	CHEMISCHE BERICHTE Band 100, 1967, Seiten 2609-2615; E. ALLENSTEIN et al.: "Ueber den N-Cyan-imidokohlensäure-diäthylester und O-Aethyl-N-cyan-isoharnstoffe" * Seite 2608, Verbindung 8 *	17	
X	DE-A-3 148 103 (FARMATIS SRL.) * Seite 6, Zeilen 4,9; Beispiele 1,3-5 *	17	
X	DE-B-1 443 913 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) * Beispiele 4,6 *	17	
X	US-A-4 098 791 (T.A. HYLTON et al.) * Spalte 3, Formel IVa *	17	
A,D	CHEMICAL ABSTRACTS Band 90, Nr. 11, 12. März 1979, Columbus, Ohio, US, Seite 608, Spalte 2, Abstract Nr. 87289f; Y. HIRATA et al.: "Guanidines"; & JP - A - 53 108 970 (YAMANOUCHI PHARMACEUTICAL CO. LTD.) 22-09-1978	1	
A	EP-A-0 154 178 (NIHON TOKUSHI NOYAKU SEIZO K.K.) * insgesamt *	1,13,18 -21	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 12-12-1988	Prüfer VAN AMSTERDAM L.J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Seite 5

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 2421

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
A	EP-A-0 163 855 (NIHON TOKUSHI NOYAKU SEIZO K.K.) * Ansprüche 1-4,7-9; Seite 5, Zeile 4 - Seite 8, Zeile 17 *	1,13,18-21	
P,X	EP-A-0 235 725 (NIHON TOKUSHI NOYAKU SEIZO K.K.) * Ansprüche; Tabelle 1; Verbindungen 1-5,8,9,17,117 *	1,3,4,6,7,10,11,13,18-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 12-12-1988	Prüfer VAN AMSTERDAM L.J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (01.83) (P.4/87)